

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/084330 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 37/52 //  
(A01N 37/52, 55:10, 43:653)

Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str.30, 76829 Go-  
dramstein (DE). HADEN, Egon [DE/DE]; Römerstr.1,  
67259 Kleinniedesheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03432

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. April 2003 (02.04.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 15 145.8 5. April 2002 (05.04.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG):

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMMERMAN,  
Eberhard [DE/DE]; Von-Gagem-Str.2, 64646 Heppen-  
heim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8,  
67251 Freinsheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE];  
Erlenweg 13, 67434 Neustadt (DE). STRATHMANN,  
Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Lim-  
burgerhof (DE). SCHELBERGER, Klaus [DE/DE];  
Traminerweg 2, 67161 Gönnsheim (DE). SCHERER,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON BENZAMIDOXIME DERIVATIVES AND AZOLES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON BENZAMIDOXIM-DERIVATEN UND AZOLEN

(57) Abstract: The invention relates to benzamidoxime derivatives of formula (I), which exhibit a synergistic fungicidal action and contain various triazoles of formulae (II) to (XXIII).

(57) Zusammenfassung: Benzamidoxim-Derivate der Formel (I) weisen eine synergistische fungizide Wirkung mit verschiedenen Triazolen der Formeln (II) bis (XXIII) auf.

WO 03/084330 A1

Fungizide Mischungen auf der Basis von Benzamidoxim-Derivaten und Azolen

## 5 Beschreibung

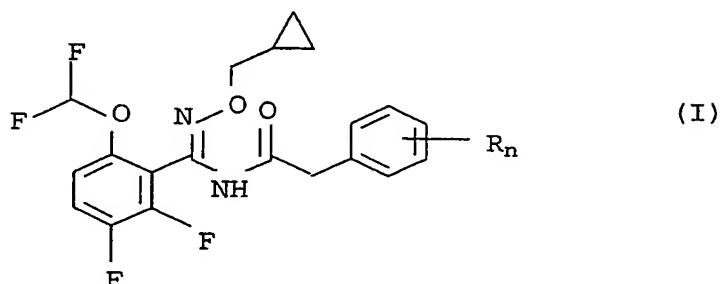
Die vorliegende Erfindung betrifft

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

10

(1) ein Benzamidoxim-Derivat der Formel I

15



20

wobei der Substituent und der Index die folgenden Bedeutungen haben kann:

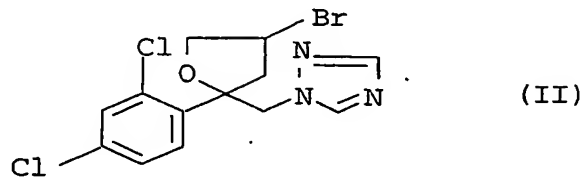
25 R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy

n 1, 2 oder 3,

30 und ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

(2) Bromuconazole der Formel II

35



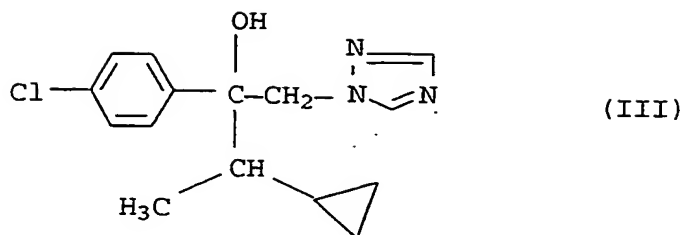
40

oder

(3) Cyproconazole der Formel III

45

2

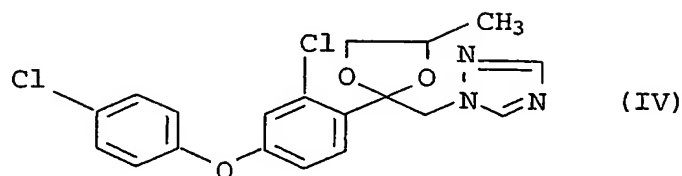


oder

10

(4) Difenonconazole der Formel IV

15

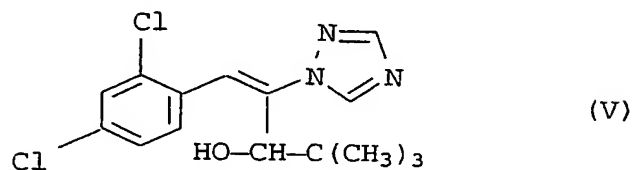


oder

20

(5) Diniconazole der Formel V

25

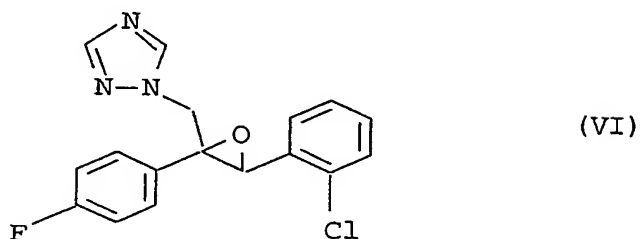


30 oder

(6) Epoxiconazole der Formel VI

35

40



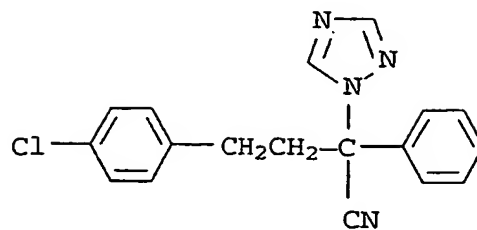
oder

45

3

(7) Fenbuconazole der Formel VII

5



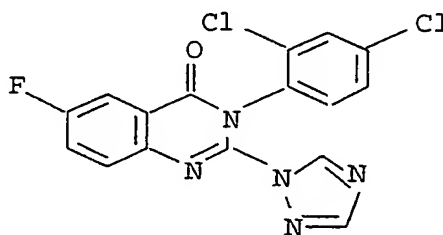
(VII)

10

oder

(8) Fluquinconazole der Formel VIII

15



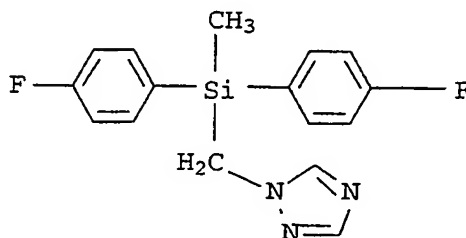
(VIII)

20

oder

25 (9) Flusilazole der Formel IX

30

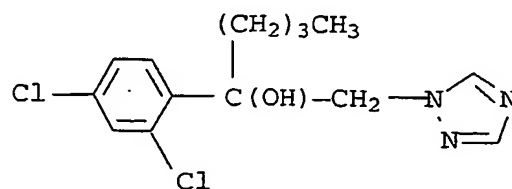


(IX)

35 oder

(10) Hexaconazole der Formel X

40



(X)

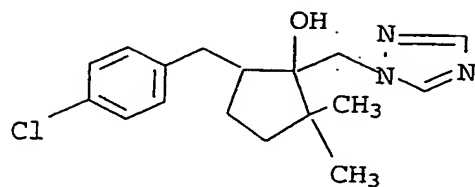
45

oder

4

(11) Metconazole der Formel XI

5

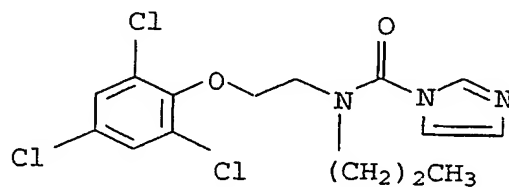


(XI)

10 oder

(12) Prochloraz der Formel XII

15

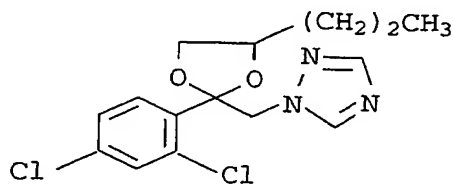


(XII)

20 oder

(13) Propiconazole der Formel XIII

25



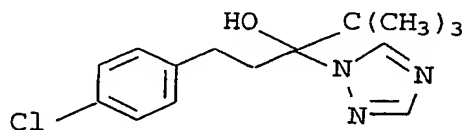
(XIII)

30

oder

(14) Tebuconazole der Formel XIV

35



(XIV)

40

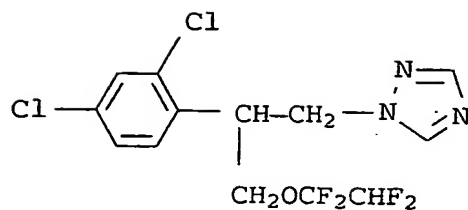
oder

(15) Tetraconazole der Formel XV

45

5

5

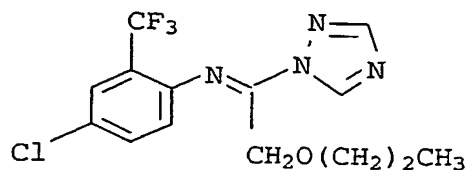


(XV)

oder

10 (16) Triflumizole der Formel XVI

15

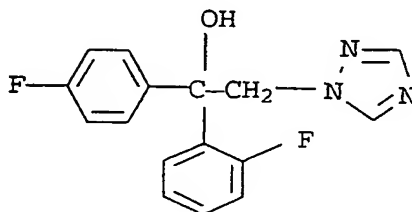


(XVI)

oder

20 (17) Flutriafol der Formel XVII

25

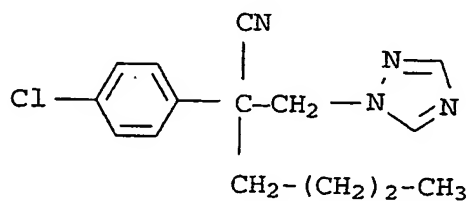


(XVII)

30 oder

(18) Myclobutanil der Formel XVIII

35



(XVIII)

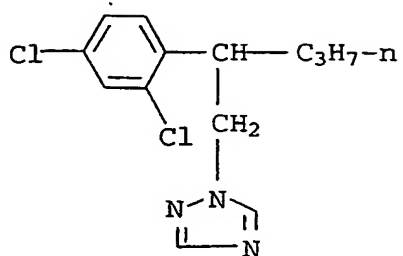
40

oder

(19) Penconazole der Formel XIX

45

6

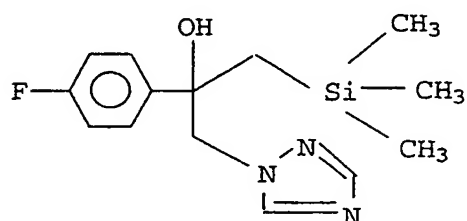


(XIX)

5

10 oder

(20) Simeconazole der Formel XX



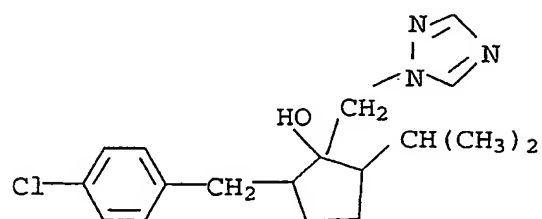
(XX)

15

20

oder

(21) Ipconazole der Formel XXI



(XXI)

30

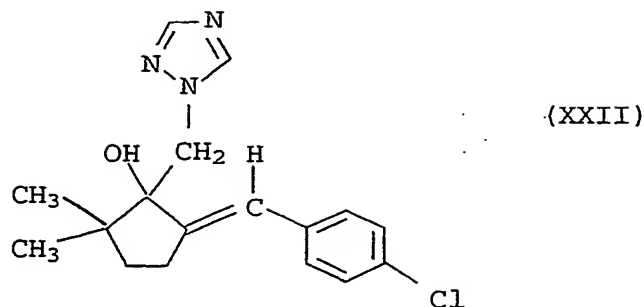
35 oder

(22) Triticonazole der Formel XXII

40

45

5

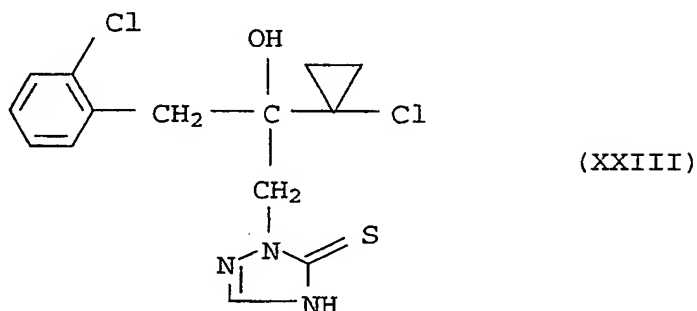


10

oder

(23) Prothioconazole der Formel XXIII

15



20

in einer synergistisch wirksamen Menge.

25

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII und die Verwendung der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Aus der EP-A-1017670 sind Benzamidoxim-Derivate der Formel I bekannt.

35

Aus den EP-B 531,837, EP-A 645,091 und WO 97/06678 sind fungizide Mischungen bekannt, die als eine Wirkstoffkomponente eines der Azole II bis XXIII enthalten.

40 Die Azolderivate II bis XXIII, deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist an sich bekannt:

Bromuconazole (II): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-6, 439 (1990);

45 Cyproconazole (III): US-A 4,664,696;  
Difenoconazole (IV): GB-A 2,098,607;  
Diniconazole (V): CAS RN [83657-24-3];



- Epoxiconazole (VI): EP-A 196 038;  
Fenbuconazole (VII): EP-A 251 775;  
Fluquinconazole (VIII): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-3, 411 (1992);  
5 Flusilazole (IX): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 413 (1984);  
Hexaconazole (X): CAS RN [79983-71-4];  
Metconazole (XI): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-4, 419 (1992);  
10 Prochloraz (XII): US-A 3,991,071;  
Propiconazole (XIII): GB-A 1,522,657;  
Tebuconazole (IV): US-A 4,723,984;  
Tetraconazole (XV): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 49 (1988);  
15 Triflumizole (XVI): JP-A 79/119,462  
Flutriafol (XVII): CAS RN [76674-21-0]  
Myclobutanil (XVIII): CAS RN [88671-89-0]  
Penconazole (XIX): Pesticide Manual, 12th Ed. (2000), Seite 712  
Simeconazole (XX): The BCPC Conference- Pests and Diseases 2000,  
20 S. 557-562  
Ipconazole (XXI): EP-A-0 267 778  
Triticonazole (XXII): EP-A-0 378 953  
Prothioconazole (XXIII): WO 96/16048

- 25 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

- Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit  
30 einer Mischung gelöst wird, welche als Wirkstoffe Benzamidoxim-Derivate der eingangs definierten Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponente einen fungiziden Wirkstoff aus der Klasse der Azole II bis XXIII enthält.

- 35 Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltapilzen in Getreide, Gemüse und Reben besonders geeignet.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor,  
40 Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

- Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind Al-  
45 kyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl.

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/-5 oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

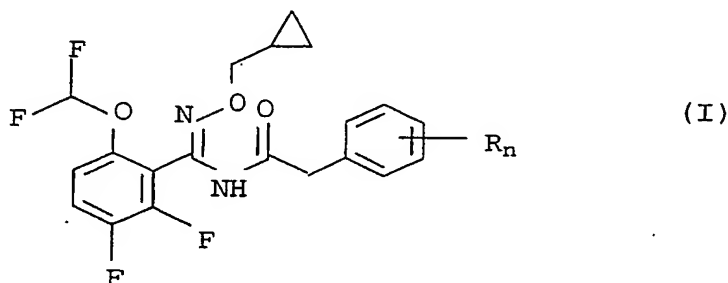
Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkylgruppe in Alkoxy und Halogenalkoxy.

10

Der Rest R in der Formel I steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind in der Tabelle 15 aufgeführt.

20



25

Tabelle 1

30

Nr.	R	n	Fp. °C
I.1	H	1	58-60
I.2	4-F	1	75-77
I.3	4-Cl	1	81-83
I.4	4-OCH <sub>3</sub>	1	57-59
I.5	4-CF <sub>3</sub>	1	

35 Als Azolderivat enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens eine Verbindung der Formel II bis XXIII.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Benzamidoxim-Derivat der Formel I. Vorzugsweise setzt werden Benzamidoxim-Derivat und Azol in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.

45

Die Azole II-XXIII sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

5

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

- 10 Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-  
säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoessäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-  
15 kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoff-  
atomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste  
wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen  
tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen  
oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),  
20 Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie  
Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste  
tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten  
tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Amino-  
salizylsäure, 2-Phenoxybenzoessäure, 2-Acetoxybenzoessäure etc.

25

- Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der  
ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen,  
Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe,  
vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Haupt-  
30 gruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die  
Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zu-  
kommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I  
35 mit Bromuconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I  
mit Cyproconazol.

- 40 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I  
mit Difenoconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I  
mit Diniconazol.

45

## 11

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Epoxiconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I 5 mit Fenbuconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Fluquinconazol.

10 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Flusilazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Hexaconazol.

15

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Metconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I 20 mit Prochloraz.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Propiconazol.

25 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Tebuconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Triflumizol.

30

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Flutriafol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I 35 mit Myclobutanil.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Penconazole.

40 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Simeconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Ipconazole.

45

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Triticonazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I 5 mit Prothioconazole.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I bis XXIII ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, 10 Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen aus den Verbindungen I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII bzw. die Verbindungen I und mindestens 15 einer der Verbindungen II bis XXIII gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirk- 20 sam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse- 25 pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

30 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten 35 an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora* 40 *herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

45

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von echten Mehltaupilzen in Getreide-, Reben- und Gemüsekulturen sowie in Zierpflanzen einsetzbar.

- 5 Die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.
- 10 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.
- 15 Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.
- 20 Die Aufwandmengen für die Verbindungen II bis XXIII liegen entsprechend bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 2,0 kg/ha.
- Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an
- 25 Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.
- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen
- 30 I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII oder deren Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
- 35 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen
- 40 wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine
- 45 möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindung I oder II bis XXIII oder der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

40

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolo-

mit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, 5 Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bis XXIII bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens 10 einer der Verbindungen II bis XXIII. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II bis XXIII, der 15 Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII 20 bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

25 Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist; 30
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 35 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 40 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 45 Mol Ricinusöl;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-



- Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfita-blaue und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- 5
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- 10 VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- 15 VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenol-sulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter ver-dünnt werden kann;
- 20 IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzol-sulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines
- 25 paraffinischen Mineralöls.

#### Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

30

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

35

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad ( $\underline{W}$ ) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

40

$$W = \left( 1 - \frac{\alpha}{\beta} \right) \cdot 100$$

45  $\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 15 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- 20 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma *specialis. tritici*

25 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma *specialis. tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7

35 Tagen wurde das Ausmaß der Mehлтаuentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 -

45 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 2

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	Kontrolle (unbehandelt)	(99 % Befall)	0
10	Verbindung I = I.1	0,25	29
		0,06	0
		0,015	0
		0,004	0
15	Verbindung VI = Epoxiconazol	1	59
		0,25	29
		0,125	0
		0,06	0
20	Verbindung XI = Metconazole	0,015	0
		0,25	0
		0,06	0
		0,015	0
20	Verbindung XVIII = Myclobutanil	0,25	0
		0,06	0
		0,015	0

Tabelle 3

	Beanspruchte Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
25			
30	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,015 + 0,25 ppm Mischung 1 : 16	39	29
35	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,004 + 0,06 ppm Mischung 1 : 16	19	0
40	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	95	84
	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	70	50

45

	Beanspruchte Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	95	59
10	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,25 + 0,015 ppm Mischung 16 : 1	70	59
15	Verbindung I = I.1 + Verbindung XI = Metcon- azole 0,004 + 0,06 ppm Mischung 1 : 16	19	0
20	Verbindung I = I.1 + Verbindung XI = Metcon- azole 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	39	29
25	Verbindung I = I.1 + Verbindung XI = Metcon- azole 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	95	59
25	Verbindung I = I.1 + Verbindung XI = Metcon- azole 0,25 + 0,015 ppm Mischung 16 : 1	70	59
30	Verbindung I = I.1 + Verbindung XVIII = Myclobutanil 0,004 + 0,06 ppm Mischung 1 : 16	19	0
35	Verbindung I = I.1 + Verbindung XVIII = Myclobutanil 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	39	29
40	Verbindung I = I.1 + Verbindung XVIII = Myclobutanil 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	79	59
45	Verbindung I = I.1 + Verbindung XVIII = Myclobutanil 0,25 + 0,015 ppm Mischung 16 : 1	93	59

\*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg 174. XLS).

Anwendungsbeispiel 2: Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

10

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt.

15 Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, tropfnaß besprüht. Nach 20 dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

25 Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach 30 der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

35 Tabelle 4

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
40	Kontrolle (unbehandelt)	(99 % Befall)	0
	Verbindung I = I.1	1	0
		0,25	0
		0,06	0
45		0,015	0
		0,004	0

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	Verbindung VI = Epoxiconazol	0,25	56
		0,06	11
		0,015	0
10	Verbindung XI = Metconazole	0,25	56
		0,06	0
		0,015	0
10	Verbindung XVIII = Myclobutanil	1	0
		0,25	0
		0,06	0

Tabelle 5

	Beanspruchte Kombinationen	Wirkungsgrad Beobachteter	Berechneter Wirkungsgrad*)
20	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,015 + 0,25 ppm Mischung 1 : 16	100	56
	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,004 + 0,06 ppm Mischung 1 : 16	33	11
30	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	67	56
	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,06 + 0,015 ppm Mischung 4 : 1	11	0
35	Verbindung I = I.1 + Verbindung VI = Epoxi- conazol 0,25 + 0,015 ppm Mischung 16 : 1	22	0
40	Verbindung I = I.1 + Verbindung XI = Metcon- azole 0,004 + 0,06 ppm Mischung 1 : 16	22	0
45	Verbindung I = I.1 + Verbindung XI = Metcon- azole 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	67	56

	Beanspruchte Kombinationen	Wirkungsgrad Beobachteter	Berechneter Wir- kungsgrad*)
5	Verbindung I = I.1 + Verbindung XI = Metcon- azole 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	22	0
10	Verbindung I = I.1 + Verbindung XI = Metcon- azole 0,25 + 0,015 ppm Mischung 16 : 1	11	0
15	Verbindung I = I.1 + Verbindung XVIII = My- clobutanil 0,06 + 1 ppm Mischung 1 : 16	22	0
20	Verbindung I = I.1 + Verbindung XVIII = Myclobutanil 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	56	0
25	Verbindung I = I.1 + Verbindung XVIII = Myclobutanil 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1	33	0
30	Verbindung I = I.1 + Verbindung XVIII = Myclobutanil 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1	22	0

\*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobach-  
tete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als  
nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg  
174. XLS).

40

45

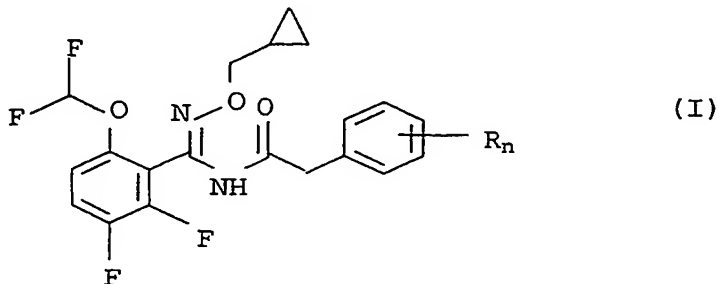
## Patentansprüche

## 1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

5

(1) ein Benzamidoxim-Derivat der Formel I

10



15

wobei der Substituent und der Index die folgenden Bedeutungen haben kann:

20

R Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy

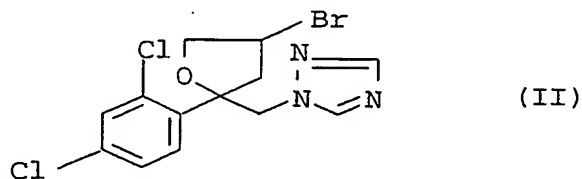
n 1, 2 oder 3,

25

und ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

(2) Bromuconazole der Formel II

30

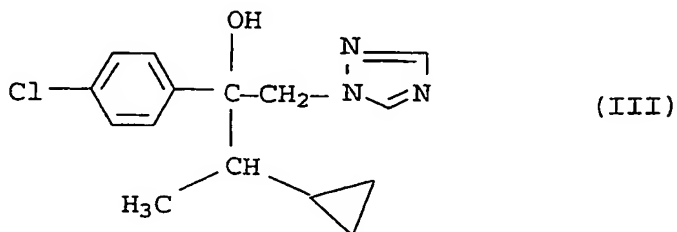


oder

35

(3) Cyproconazole der Formel III

40



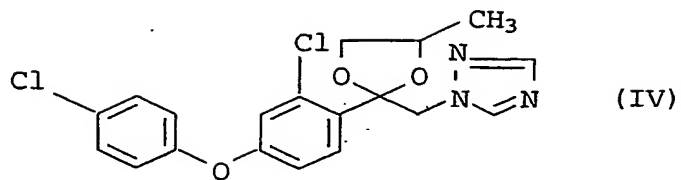
45

oder

(4) Difenoconazole der Formel IV

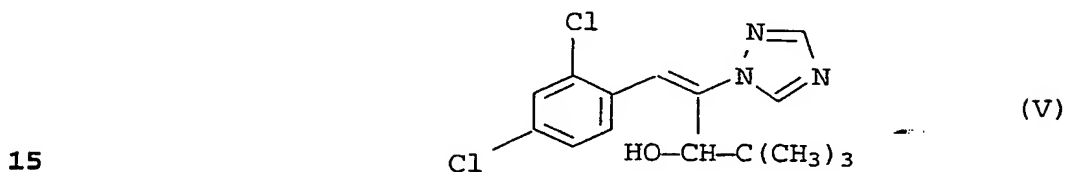


24



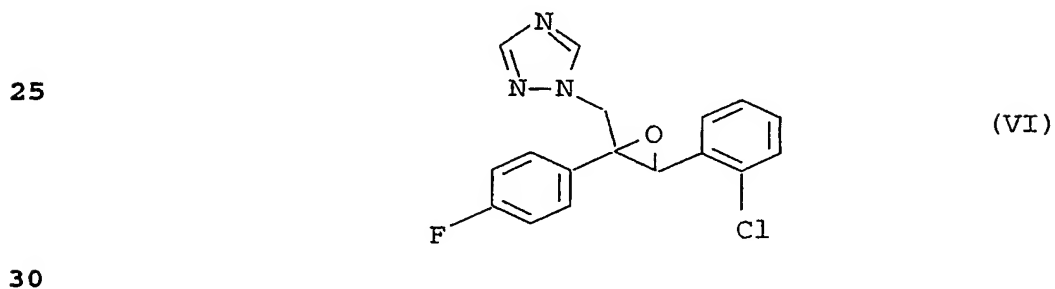
oder

10 (5) Diniconazole der Formel V



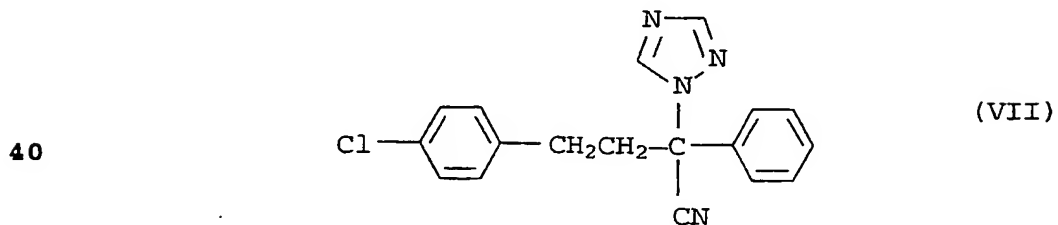
oder

20 (6) Epoxiconazole der Formel VI



oder

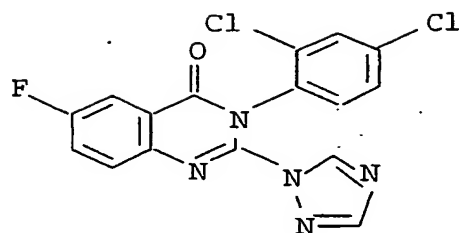
35 (7) Fenbuconazole der Formel VII



oder

45 (8) Fluquinconazole der Formel VIII

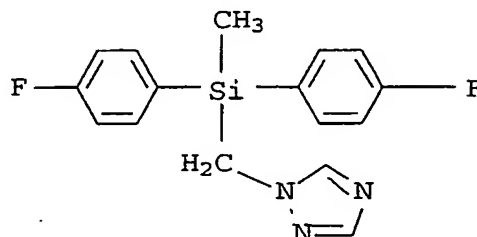
25



(VIII)

oder

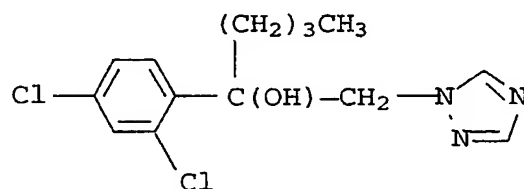
(9) Flusilazole der Formel IX



(IX)

oder

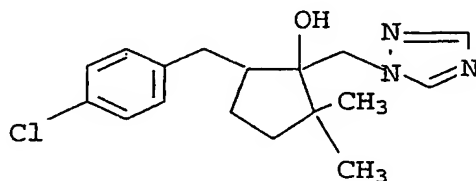
(10) Hexaconazole der Formel X



(X)

oder

(11) Metconazole der Formel XI



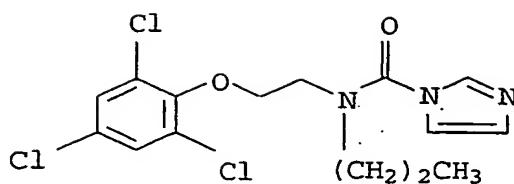
(XI)

oder

(12) Prochloraz der Formel XII

26

5



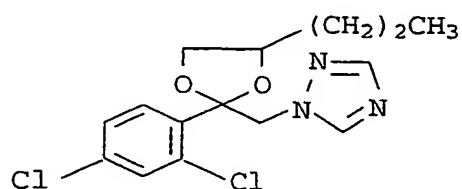
(XII)

oder

10

(13) Propiconazole der Formel XIII

15



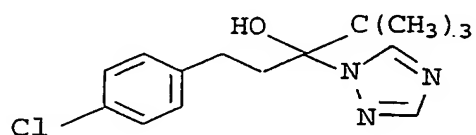
(XIII)

oder

20

(14) Tebuconazole der Formel XIV

25



(XIV)

oder

30

(15) Tetraconazole der Formel XV

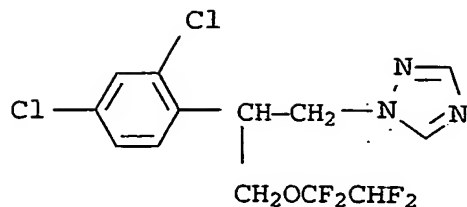
35

40

45

27

5



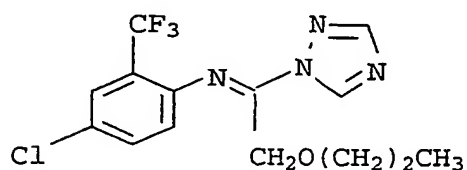
(XV)

oder

10

(16) Triflumizole der Formel XVI

15



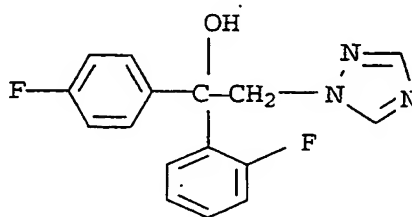
(XVI)

oder

20

(17) Flutriafol der Formel XVII

25



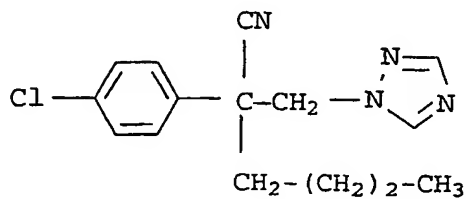
(XVII)

30

oder

(18) Myclobutanil der Formel XVIII

35



(XVIII)

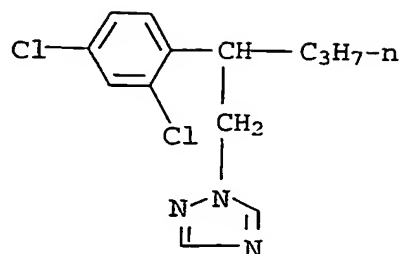
40

oder

45

(19) Penconazole der Formel XIX

5

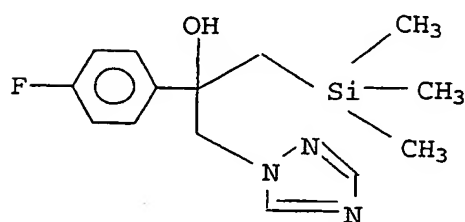


(XIX)

10 oder

(20) Simeconazole der Formel XX

15



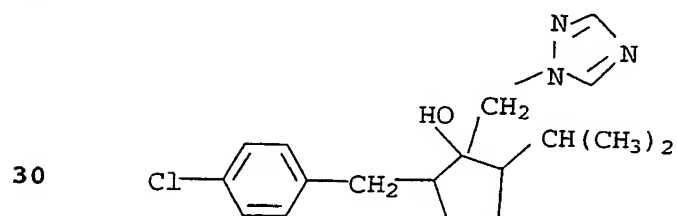
(XX)

20

oder

(21) Ipconazole der Formel XXI

25



(XXI)

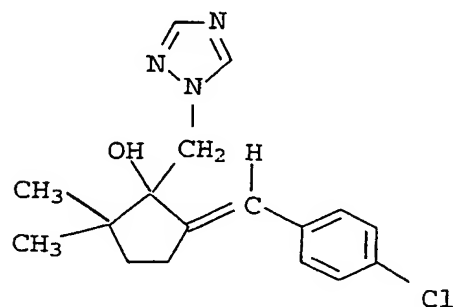
30

oder

35

(22) Triticonazole der Formel XXII

40



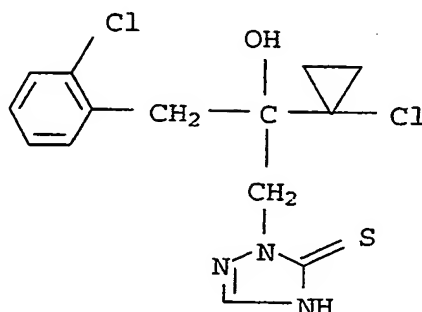
(XXII)

45

oder

(23) Prothioconazole der Formel XXIII

5



(XXIII)

10

in einer synergistisch wirksamen Menge.

15

2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest R für Wasserstoff steht.
3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Benzamidoxim-Derivates der Formel I zu dem jeweiligen Triazol der Formeln II bis XXIII 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt.
4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit der fungiziden Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens eine Verbindung der Formel II bis XXIII gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II bis XXIII gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 8 kg/ha aufwendet.
7. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischung gemäß Anspruch 1 sowie einen festen oder flüssigen Träger.

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/03432

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N37/52 //(A01N37/52, 55:10, 43:653)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 077 028 A (NIPPON SODA CO) 21 February 2001 (2001-02-21) the whole document -----	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2003

Date of mailing of the international search report

02/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03432

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1077028	A	21-02-2001	EP 1077028 A1	21-02-2001
			EP 1319337 A1	18-06-2003
			EP 1319338 A1	18-06-2003
			EP 1319339 A1	18-06-2003
			EP 1319340 A1	18-06-2003
			EP 1319341 A1	18-06-2003
			EP 1319342 A1	18-06-2003
			WO 9956549 A1	11-11-1999

---



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03432

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A01N37/52 ///(A01N37/52, 55:10, 43:653)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 077 028 A (NIPPON SODA CO) 21. Februar 2001 (2001-02-21) das ganze Dokument -----	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03432

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 1077028	A	21-02-2001	EP 1077028 A1	21-02-2001
			EP 1319337 A1	18-06-2003
			EP 1319338 A1	18-06-2003
			EP 1319339 A1	18-06-2003
			EP 1319340 A1	18-06-2003
			EP 1319341 A1	18-06-2003
			EP 1319342 A1	18-06-2003
			WO 9956549 A1	11-11-1999